



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 152 841**

⑫ Número de solicitud: 009801721

⑤ Int. Cl.⁷: C01B 39/24

B01J 29/12

B01J 29/14

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **10.08.1998**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2001**

Fecha de concesión: **19.06.2001**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2001**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.08.2001

⑦ Titular/es: **REPSOL PETROLEO, S.A.**
Paseo de la Castellana, 278-280
28046 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Llacer Sanz, Ricardo;
Martínez Feliú, Agustín y
Hernández Hernández, Andrés

⑦ Agente: **García Cabrerizo, Francisco**

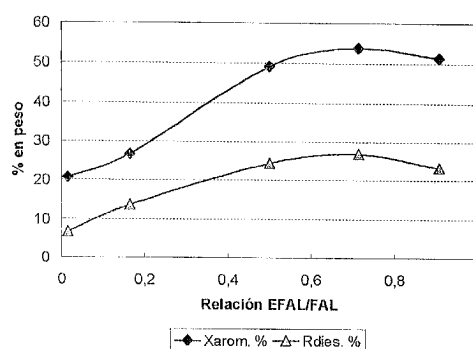
⑤ Título: **Proceso de hidrodimerización de aromáticos utilizando un catalizador bifuncional basado en zeolita USY.**

⑤ Resumen:

Proceso de hidrodimerización de aromáticos utilizando un catalizador bifuncional basado en zeolita USY.

La presente invención se refiere a un catalizador formado por una zeolita USY ácida sobre la que se depositan en un determinado orden el(los) metal(es) hidrogenat(e)s, como por ejemplo Ni o Ni-W, y un metal noble, preferiblemente Pd o Ru. El catalizador es altamente activo y selectivo para la hidrodimerización de hidrocarburos aromáticos con 6 a 8 átomos de carbono en presencia de hidrógeno.

FIGURA 1



Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 152 841 B1

DESCRIPCION

Proceso de hidrodimerización de aromáticos utilizando un catalizador bifuncional basado en zeolita USY.

Introducción

La cada vez mayor demanda de diesel de alta calidad con elevados índices de cetano y bajo contenido en azufre ha hecho que se exploren nuevos procesos de producción de diesel partiendo de fracciones con bajo contenido en azufre. Uno de estos procesos es el de hidrodimerización (también llamado de hidroalquilación) de aromáticos con 6-8 átomos de carbono. En este proceso, benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos son convertidos en los correspondientes dímeros total o parcialmente hidrogenados. Para llevar a cabo este proceso se utilizan catalizadores bifuncionales formados por uno o varios metales hidrogenantes, sobre un soporte ácido, generalmente de tipo zeolítico.

En las patentes US4094918, US4094920, US4118434, US4122125, US4152362, US4177165, US4177166, US4178269, US4206082, US4217248, US4219687, US4380683, US4447554 se reivindican las zeolitas de tipo Y y/o X parcialmente intercambiadas con tierras raras (preferentemente La^{3+}) como la función ácida del catalizador de hidroalquilación. Como función hidrogenante se reivindican Ni, Co, W, Ru, Rh, Ir, Cu, Pt y Pd. En todos los casos citados se presenta que la introducción de iones La^{3+} por intercambio catiónico es clave para producir la acidez del catalizador deseada, y por tanto, la actividad y estabilidad adecuadas.

Sobre la base de las mismas funciones hidrogenantes se reivindican, además de las zeolitas X e Y, otras zeolitas. Así, en la patente EP0338734 se reivindica un catalizador de hidroalquilación basado en zeolita Beta impregnada con Ru y Ni y opcionalmente conteniendo un metal de tierra rara y W. En la patente US5053571 se reivindica el uso de zeolita Beta conteniendo Ru y Ni y opcionalmente tierra rara. En la patente WO9408712 se reivindican zeolitas tales como la zeolita Beta, Nu-2, EU-1, ZSM-4, ZSM-5/ZSM-11, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-47, ZSM-48, ZSM-50, EMC-2, CSZ-1, ECR-30, MOR, OFF, zeolita L o MAZ y PHI. Sin embargo, hay que destacar que solo aquellas estructuras cuyas dimensiones de poro permitan acomodar el estado de transición serán adecuadas para llevar a cabo el proceso de hidrodimerización de la fracción BTX. Así, no cabe esperar que zeolitas con anillos de 10 miembros sean adecuadas como catalizadores de este proceso. Teniendo esto en cuenta, los mejores resultados se obtienen con zeolitas con anillos de 12 miembros, y más específicamente con las zeolitas de tipo Y y Beta intercambiadas con tierras raras conteniendo Cu y Ni como componentes hidrogenantes junto con Ru o Pt como promotores de éstos.

En nuestros trabajos hemos observado que, sorprendentemente, es posible obtener un catalizador basado en una zeolita USY que no requiere la presencia de tierras raras para producir altas actividades y selectividades durante el proceso de hidrodimerización de aromáticos. Más aún, en el

caso de la zeolita USY se pueden conseguir altas conversiones y selectividades para una determinada composición de red y éxtarred. En este caso existe un óptimo en la relación de aluminio de red a aluminio éxtarred de la zeolita.

El catalizador de nuestra invención basado en zeolita USY permite no solo obtener altas conversiones y selectividades a productos de hidrodimerización comprendidos en la fracción diesel partiendo de benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos o sus mezclas, sino que además, cuando se soporta la función hidrogenante, el catalizador resultante posee una elevada tiorresistencia.

En nuestra invención reivindicamos un nuevo catalizador formado por una zeolita USY con un balance adecuado de aluminio de red (FAL) a aluminio éxtarred (EFAL), conteniendo preferentemente Ni o Ni-W como metales hidrogenantes mayoritarios y, opcionalmente, uno o varios metales nobles, preferentemente Pd o Ru, como promotores. En este último caso también se reivindica el procedimiento de incorporación del metal noble mediante el cual éste es introducido en la zeolita USY previamente a la incorporación de los metales mayoritarios y tras una etapa intermedia de calcinación. También es objeto de la presente invención el proceso de hidrodimerización de una corriente conteniendo aromáticos con 6 a 8 átomos de carbono consistente en contactar dicha corriente con hidrógeno en presencia del catalizador en condiciones de reacción adecuadas.

Descripción detallada de la invención

El catalizador objeto de la presente invención puede ser descrito de forma resumida como formado por una zeolita USY ácida sobre la que se depositan en un determinado orden el(los) metal(es) hidrogenante(s), como por ejemplo Ni o Ni-W, y un metal noble, preferiblemente Pd o Ru. El catalizador es altamente activo y selectivo para la hidrodimerización de hidrocarburos aromáticos con 6 a 8 átomos de carbono en presencia de hidrógeno.

La zeolita USY puede combinarse, dispersarse o mezclarse con una matriz con el objeto de conferir al catalizador las propiedades deseadas de atrición y resistencia mecánica y de ayudar a disipar el calor de reacción. En este sentido pueden ser adecuados como matrices óxidos inorgánicos entre los que pueden citarse los óxidos de sílice, aluminio, circonio y titanio.

Más específicamente, la zeolita USY se prepara desaluminizando una zeolita Y parcialmente intercambiada con iones NH_4^+ mediante procedimientos post-síntesis tales como: calcinación en presencia de vapor, tratamiento con Cl_4Si , tratamiento con $\text{F}_6\text{Si}(\text{NH}_4)_2$, tratamiento con ácidos minerales u orgánicos, o mediante combinaciones de estos tratamientos. Cuando la desaluminización se lleva a cabo por tratamiento con vapor de agua, una zeolita NH_4NaY en la que la relación molar $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ está comprendida entre 2 y 5, se calcina a una temperatura comprendida entre 450°C y 750°C en una atmósfera conteniendo aire y vapor de agua en una relación molar aire/ H_2O comprendida entre 0,1 y 9. El material resultante se intercambia en una disolución conteniendo NH_4^+ con el fin de disminuir el contenido en Na^+ por debajo del 1 % en peso con respecto

a la zeolita. Alternativamente, la zeolita antes de este segundo intercambio con NH_4^+ se puede tratar con una disolución acuosa o alcohólica de un ácido mineral, entre los que se prefieren el H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HNO_3 y H_3PO_4 . La disolución preferida tiene una concentración en ácido comprendida entre 0.01 y 3 molar, el tiempo de contacto está comprendido entre 2 y 120 minutos. La muestra así tratada se lava y calcina en presencia de una mezcla de aire y vapor de agua con una relación aire/agua comprendida entre 0,1 y 40, a una temperatura entre 450°C y 750°C. La zeolita USY preferida tiene una relación molar entre aluminio de red y aluminio extrared comprendida entre 0,3 y 1,5, y más preferentemente entre 0,5 y 0,8.

La función hidrogenante está formada por uno o varios metales de los grupos Ib, IIb, IIIb, VIb, VIIb y VIII de la Tabla Periódica en cantidades comprendidas entre el 0.1 y 25 % en peso del catalizador. Preferiblemente el catalizador contiene uno o varios metales con propiedades hidrogenantes, entre los que se prefieren Ni, Cu, Co, Cr, W, Mo y Zn, y más preferiblemente Ni o Ni-W.

El catalizador de la presente invención puede también contener uno o varios metales nobles tales como Pt, Pd, Rh, Re, Ru e Ir en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 3 % en peso del catalizador. Entre los metales promotores se prefiere el Pd y Ru.

Los metales pueden adicionarse al soporte ácido basado en zeolita USY mediante intercambio iónico o preferiblemente mediante cualquiera de los procedimientos de impregnación conocidos a partir de una disolución acuosa u orgánica de un compuesto inorgánico y/u orgánico o amónico que sea soluble en un disolvente. A, modo de ejemplo no limitante pueden citarse, los correspondientes cloruros, bromuros, ioduros, nitratos, sulfatos, acetatos o combinaciones de éstos. Preferentemente la incorporación de los metales al soporte se lleva a cabo mediante impregnación siguiendo el método de volumen de poro en el que se contacta el soporte con la cantidad de disolución necesaria para llenar los poros, o en exceso de disolvente seguido por evaporación del mismo. En este último caso la evaporación puede realizarse a presión atmosférica o a vacío.

En la preparación del catalizador objeto de la presente invención es muy importante el procedimiento de impregnación. Así, cuando el metal noble, preferiblemente Pd o Ru, se incorpora en primer lugar, y esta impregnación es seguida por un proceso de calcinación y posterior incorporación del metal mayoritario (preferiblemente Ni o Ni-W) se obtiene una mejora significativa en la actividad y selectividad del catalizador. De esta forma, uno de los metales nobles citados anteriormente se deposita, en cantidades comprendidas entre el 0,1 y 3 % en peso con respecto al soporte, sobre la zeolita USY y se calcina en aire a una temperatura comprendida entre 450°C y 750°C durante un periodo de tiempo inferior a 12 horas. A continuación se deposita por impregnación una cantidad de Ni comprendida entre el 3 y 25 % en peso. Alternativamente, una parte del Ni puede ser reemplazado por W estando la relación en peso Ni/W comprendida entre 0,2 y

0,4. La deposición, del Ni o Ni-W sobre el metal noble y tras una etapa de calcinación intermedia es una reivindicación de nuestra invención, ya que de esta forma se obtienen mejores resultados catalíticos que cuando la impregnación se lleva a cabo simultáneamente o anteriormente a la impregnación del metal noble o sin la etapa previa de calcinación, tal como se reivindica, por ejemplo, en las patentes US4094918, US4118434, US4152362, US4268699, US5053571, US5146024 y WO9408712.

El catalizador de la presente invención es activo y selectivo para la hidrodimerización de aromáticos, y preferentemente de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno. El proceso de hidrodimerización con nuestro catalizador se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, en presencia de hidrógeno, estando las condiciones de reacción comprendidas entre los siguientes límites: presión total del proceso entre 5 y 50 bars, temperatura de reacción entre 120°C y 350°C, relación molar H_2 /hidrocarburo entre 0,5 y 6, utilizándose un tiempo de contacto comprendido entre 0,1 y 5 horas.

En el siguiente apartado se ilustra la invención con algunos ejemplos específicos, sin que éstos sean considerados como limitantes de la misma. Ejemplo 1

En este ejemplo se ilustra la influencia de la relación molar entre aluminio de red (FAL o "framework aluminium") y aluminio extrared (EFAL o "extraframework aluminium") en el catalizador de hidroalquilación basado en zeolita USY. Para la preparación de las muestras de USY con distinta relación EFAL/FAL se calcina una zeolita NH_4NaY con una relación molar $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ de 4 en presencia de vapor de agua (relación molar aire/agua de 0.2) a temperaturas entre 550°C y 750°C durante un periodo entre 3 y 5 horas, y a continuación se intercambian con NH_4^+ en agitación a 80°C durante 2 horas. Este proceso de intercambio se repite varias veces hasta reducir el contenido en Na^+ en el catalizador por debajo del 0.5 % en peso. Algunas de estas zeolitas USY se someten a un tratamiento con hexafluorosilicato de amonio para eliminar total o parcialmente el EFAL generado en la calcinación. Posteriormente se calcinan en atmósfera de aire a una temperatura de 500°C durante 3 horas.

Los distintos soportes de USY así preparados se impregnan con una disolución acuosa de nitrato de níquel siguiendo el procedimiento de impregnación a volumen de poro, y se calcinan posteriormente en atmósfera de aire a una temperatura de 500°C durante 3 horas. En todos los casos el contenido final de Ni es del 15 % en peso del catalizador.

Los catalizadores de Ni-USY con distinta relación EFAL/FAL descritos anteriormente se usaron en experimentos de hidroalquilación en presencia de hidrógeno de una fracción compuesta mayoritariamente por tolueno y xilenos (en una proporción de 80:20 en peso). Los experimentos de hidroalquilación se llevaron a cabo en un reactor a presión de lecho fijo a una temperatura de 190°C, una presión total de 20 bar, una relación molar hidrógeno/aromático de 1 y un tiempo de contacto de 0,2 horas. Tal como se observa en la Figura 1, la conversión de aromáticos y el ren-

dimiento a productos de hidrodimerización en el rango del diesel presentan un óptimo para el catalizador basado en zeolita USY con una relación molar EFAL/FAL comprendida entre 0,5 y 0,9 en las presentes condiciones de reacción.

Ejemplo 2

En este ejemplo se ilustra la ventaja de utilizar un catalizador de hidroalquilación basado en la presente invención con respecto a un catalizador convencional basado en zeolita LaHY como soporte ácido y conteniendo un 0,5% en peso de Pd y un 15% en peso de Ni como metales hidrogenantes.

El catalizador acorde a la presente invención utilizado en este ejemplo está formado por una zeolita USY con una relación EFAL/FAL de 0,5 como soporte ácido, preparada mediante calcinación en presencia de vapor de agua a 550°C durante 5 horas de una zeolita NH_4NaY seguido por intercambio con NH_4^+ y posterior calcinación en aire a 500°C durante 3 horas, siguiendo el procedimiento detallado en el ejemplo anterior. La zeolita USY así obtenida se impregna con una disolución acuosa de nitrato de níquel y se calcina de nuevo en aire a 500°C durante 3 horas, siendo el contenido de Ni en el catalizador final del 20% en peso.

El catalizador de NiUSY preparado de acuerdo a la presente invención y el catalizador convencional de PdNiLaHY se utilizaron en la hidroalquilación de una corriente de aromáticos formada por tolueno-etilbenceno-xilenos en una proporción de 60:20:20 en peso y conteniendo 50 ppm de azufre. Los experimentos se realizaron en un reactor a presión de lecho fijo en las mismas condiciones de reacción que las especificadas en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos a dos tiempos distintos de reacción se muestran en la Tabla 1.

Estos resultados demuestran que el catalizador basado en la zeolita USY objeto de la presente invención es más activo y produce una mayor cantidad de productos de hidroalquilación que el de LaHY.

TABLA 1

Catalizador Tiempo de reacción (horas)	NiUSY 10.2	PdNiLaHY 8.0
Conversión de aromáticos (% en peso)	54.8	26.2
Rendimiento a productos de hidroalquilación (% en peso)	23.3	15.7

Ejemplo 3

En este ejemplo se muestra la influencia del método de preparación del catalizador de hidroalquilación basado en zeolita USY objeto de la presente invención. Para ello se preparó una zeolita USY siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo anterior con una relación EFAL/FAL de 0,5. Una parte de este soporte se impregnó con Pd utilizando una disolución acuosa de cloruro de paladio, y se calcinó a 500°C durante 3 horas en atmósfera de aire. Posteriormente se impregnó con una disolución acuosa de nitrato de níquel y se calcinó de nuevo en aire en las condiciones descritas anteriormente, dando lugar al catalizador #1. El contenido en Pd y Ni en el catalizador #1 fue del 1% y 20% en peso, respectivamente. En otra preparación los metales Pd y Ni se incorporaron a la zeolita USY de forma simultánea por impregnación con una disolución acuosa conteniendo cloruro de Pd y nitrato de Ni en las concentraciones adecuadas para conseguir las mismas concentraciones finales de ambos metales que en el catalizador #1, y posteriormente se calcinó en atmósfera de aire a 500°C durante 3 horas, dando lugar al catalizador #2.

Ambos catalizadores se utilizaron en la hidrodimerización de una corriente de aromáticos formada por tolueno-etilbenceno-Vilenos en una proporción de 60:20:20 en peso y conteniendo 50 ppm de azufre. Los experimentos se realizaron a 190°C, 20 bar de presión total, relación molar hidrógeno/hidrocarburo de 1 y tiempo de contacto de 0,2 horas. Los resultados obtenidos después de 10 horas de reacción (Tabla 2) demuestran que el catalizador #1 en el que el Ni se incorpora a la zeolita USY posteriormente a la impregnación del Pd y tras una etapa de calcinación intermedia es más activo y selectivo a los productos de hidrodimerización que el catalizador #2 en el que la incorporación de ambos metales se lleva a cabo de manera simultánea.

TABLA 2

Catalizador #	Conversión de aromáticos (%)	Selectividad (% en peso)	
		Cicloparafinas C7-C8	Hidroalquilados
1	56.4	46.9	47.4
2	44.8	59.4	35.1

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador formado por un componente ácido y un componente hidrogenante, en el que el componente ácido está basado en una zeolita USY.

2. Un catalizador según la reivindicación 1 en el que la zeolita USY se **caracteriza** por poseer una relación aluminio extrared (EFAL) a aluminio de red (FAL) comprendida entre 0,3 y 1,5, y preferentemente entre 0,5 y 0,8.

3. Un catalizador según las reivindicaciones 1 y 2 en el que la zeolita USY con la relación EFAL/FAL adecuada se prepara por calcinación de una zeolita NH_4NaY en presencia de vapor de agua o por tratamiento con SiCl_4 o $\text{F}_6\text{Si}(\text{NH}_4)_2$ o con ácidos minerales u orgánicos o por combinación de los tratamientos antes nombrados.

4. Un catalizador según las reivindicaciones 1 a 3 en el que el contenido final de Na_2O es inferior al 1 % en peso con respecto a la zeolita.

5. Un catalizador según la reivindicación 1 en el que la función hidrogenante está formada por uno o varios metales seleccionados de entre el siguiente grupo: Ni, Cu, W, Co, Mo, Cr y Zn, en una concentración comprendida entre el 3 y 25 % en peso de catalizador, y preferentemente entre el 10 y 20 % en peso.

6. Un catalizador según reivindicación 5 en el que el componente hidrogenante está formado por Ni.

7. Un catalizador según la reivindicación 5 en el que el componente hidrogenante está formado por Ni y W en una relación Ni/W comprendida entre 0,1 y 10 g/g, y preferentemente entre 0,5 y 5 g/g.

8. Un catalizador según las reivindicaciones 5 a 7 en el que el componente hidrogenante comprende uno o varios metales promotores seleccionados de entre el grupo formado por Pt, Pd, Ru, Rh, Re, Ir en concentraciones comprendidas entre el 0,1 y 3 % en peso de catalizador.

9. Un catalizador según la reivindicación 8 en el que los metales promotores son Pd o Ru.

10. Un catalizador según las reivindicaciones anteriores en el que los metales promotores se incorporan al soporte en primer lugar, seguido de

un proceso de calcinación en atmósfera de aire a temperaturas comprendidas entre 450°C y 750°C durante un tiempo inferior a 8 horas, seguido de la incorporación de los metales mayoritarios Ni o Ni-W.

11. Un catalizador formado según las reivindicaciones 1 a 10.

12. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador formado según las reivindicaciones 1 a 5.

13. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador formado según la reivindicación 6.

14. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador formado según la reivindicación 7.

15. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador formado según la reivindicación 8.

16. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador formado según la reivindicación 9.

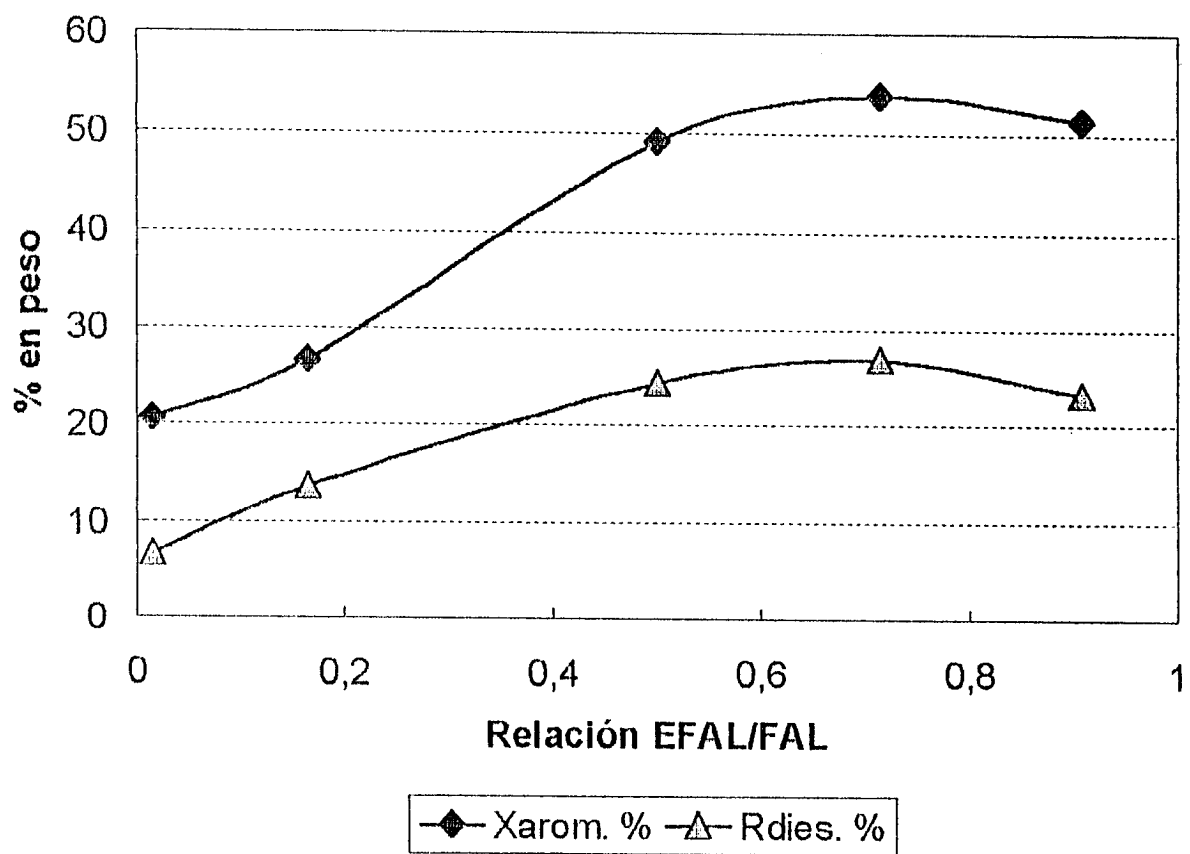
17. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo utilizando un catalizador formado según la reivindicación 10.

18. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos según las reivindicaciones 12 a 17 en el que los aromáticos preferidos son benceno, tolueno y C_8 alquilaromáticos.

19. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos según las reivindicaciones 12 a 18 y **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.

20. Un proceso de hidrodimerización de aromáticos según la reivindicación 19 en el que las condiciones de reacción son las siguientes: temperatura de reacción comprendida entre 120 y 350 °C, presión total entre 5 y 50 bars, relación molar H_2 /aromático entre 0,5 y 6, y tiempo de contacto entre 0,1 y 5 horas.

FIGURA 1





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 152 841
⑫ N.º solicitud: 009801721
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 10.08.1998
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C01B 39/24, B01J 29/12, 29/14

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X A	US 5171422 A (KIRKER et al.) 15.12.1992, todo el documento.	1,5,6 2-4,7-11
X A	US 5536391 A (HOWLEY et al.) 16.07.1996, columna 2, líneas 34-46; columna 4, línea 6 - columna 8, línea 4.	1,5,6 2-4,7-11
A	US 4268699 A (MURTHA et al.) 19.05.1981, todo el documento.	12-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 15.12.2000	Examinador N. Vera Gutiérrez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------